



09/996669
Docket No.: K2580.0083/P083

(PATENT)

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:
Takahiro Hayashi, et al.

COPY OF PAPER:
ORIGINALLY FILED

Application No.: Not Yet Assigned

Group Art Unit: N/A

Filed: November 29, 2001

Examiner: Not Yet Assigned

For: THERMOELECTRIC MATERIAL
IMPROVED IN FIGURE OF MERIT,
PROCESS FOR PRODUCING THEREOF
AND PELTIER MODULE USING THE
SAME

CLAIM FOR PRIORITY AND SUBMISSION OF DOCUMENTS

Commissioner for Patents
Washington, DC 20231

Dear Sir:

Applicant hereby claims priority under 35 U.S.C. 119 based on the following
prior foreign application filed in the following foreign country on the date indicated:

Country	Application No.	Date
Japan	2000-366070	November 30, 2000
Japan	2001-325175	October 23, 2001

RECEIVED
MAR 12 2002
TC 1700

In support of this claim, a certified copy of the said original foreign application is filed herewith.

Dated: February 22, 2002

Respectfully submitted,

COPY OF PAPERS
ORIGINALLY FILED

By 

Steven I. Weisburd

Registration No.: 27,409

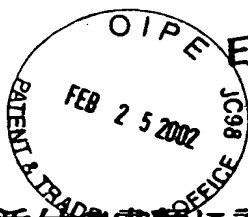
DICKSTEIN SHAPIRO MORIN &
OSHINSKY LLP

1177 Avenue of the Americas, 41st Floor

New York, NY 10036-2714

(212) 835-1400

Attorneys for Applicant



日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年11月30日

出願番号

Application Number:

特願2000-366070

出願人

Applicant(s):

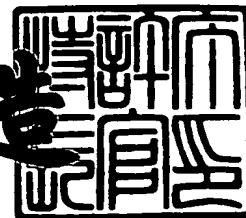
ヤマハ株式会社

RECEIVED
MAR 12 2002
TC 1700

2001年 8月24日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3075193

【書類名】 特許願

【整理番号】 00PI027

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 H01L 35/34
B22F 3/24
C22C 1/04
H01L 35/16
H01L 35/32

【発明の名称】 熱電材料及びその製造方法

【請求項の数】 10

【発明者】
【住所又は居所】 静岡県浜松市中沢町 1 0 番 1 号 ヤマハ株式会社内
【氏名】 林 高廣

【発明者】
【住所又は居所】 静岡県浜松市中沢町 1 0 番 1 号 ヤマハ株式会社内
【氏名】 堀尾 裕磨

【特許出願人】
【識別番号】 000004075
【氏名又は名称】 ヤマハ株式会社
【代表者】 伊藤 修二

【代理人】
【識別番号】 100090158
【弁理士】
【氏名又は名称】 藤巻 正憲
【電話番号】 03-3433-4221

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 009782
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9002124

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱電材料及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Bi 及び Sb からなる群から選択された少なくとも1種の元素と、Te 及び Se からなる群から選択された少なくとも1種の元素とからなる組成の溶融金属を急冷凝固させて一方向凝固した薄片を積層し、積層された薄片に対し、加圧軸と押出軸とが一軸上にないダイスを使用してせん断加工する押出処理を複数回行うことにより菱面体構造を形成したことを特徴とする熱電材料。

【請求項2】 前記溶融金属には、I、Cl、Hg、Br、Ag 及び Cu からなる群から選択された1種又は2種以上の元素が添加されていることを特徴とする請求項1に記載の熱電材料。

【請求項3】 平均粒径が $30\ \mu\text{m}$ 以下であり、且つ押出方向に直交する面における全結晶粒のうち、前記押出軸と $[001]$ 軸とのなす角が 45° 以下である結晶粒が占める面積の割合が全結晶粒面積の 10% 以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載の熱電材料。

【請求項4】 Bi 及び Sb からなる群から選択された少なくとも1種の元素と、Te 及び Se からなる群から選択された少なくとも1種の元素とからなる組成を有し菱面体構造を有する熱電材料の製造方法において、前記組成の溶融金属を急冷凝固させて一方向凝固した薄片を作製する工程と、この薄片を積層する工程と、積層された薄片に対し、加圧軸と押出軸とが一軸上にないダイスを使用してせん断加工する押出処理を複数回行うことにより菱面体構造を形成する工程と、を有することを特徴とする熱電材料の製造方法。

【請求項5】 前記押出処理は、前記加圧軸と押出軸とがなす角度は 60° 乃至 150° であることを特徴とする請求項4に記載の熱電材料の製造方法。

【請求項6】 前記押出処理は、前記ダイスの出口の断面積に対する前記ダイスの入口の断面積の比である押出比（（ダイス入口の断面積）／（ダイス出口の断面積））が4.5以上であることを特徴とする請求項4又は5に記載の熱電材料の製造方法。

【請求項7】 前記押出処理は、加工温度が 300 乃至 600°C であること

を特徴とする請求項 4 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の熱電材料の製造方法。

【請求項 8】 前記押出処理は、押出速度が 0. 0 1 乃至 1 m m / 分であることを特徴とする請求項 4 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の熱電材料の製造方法。

【請求項 9】 前記菱面体構造を形成する工程は、前記押出処理を 2 回以上行い、最終押出工程の押出比（（ダイス入口の断面積）／（ダイス出口の断面積））が 4. 5 以上であることを特徴とする請求項 4 乃至 9 のいずれか 1 項に記載の熱電材料の製造方法。

【請求項 1 0】 前記菱面体構造を形成する工程は、前記押出処理後に、加圧軸及び押出軸を有する平面上で前記押出軸に直交する方向にホットプレス処理する工程を有することを特徴とすることを請求項 4 乃至 1 0 のいずれか 1 項に記載の熱電材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は性能指数を高めた高性能の熱電材料及びその製造方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

熱電材料の特性は、そのゼーベック係数を α ($\mu \cdot V / K$)、比抵抗を ρ ($\Omega \cdot m$)、熱伝導率を κ ($W / m \cdot K$) としたとき、下記数式 1 に示す性能指数 Z によって評価することができる。

【0 0 0 3】

【数 1】

$$Z = \alpha^2 / (\rho \times \kappa)$$

【0 0 0 4】

上記数式 1 に示すように、性能指数 Z を大きくするためには、比抵抗 ρ 及び熱伝導率 κ を小さくすることが効果的である。一般的に、結晶粒の粒径が小さくなるほど熱伝導率 κ が小さくなることは公知である。また、熱流及び電流が通過する方向において、通過する結晶数を減少させると比抵抗は小さくなる。即ち、結晶が成長する方向に電流又は熱流方向を規定すると、その熱電材料の性能指数 Z

は大きくなる。

【0005】

従来、性能指数の向上を図って熱電材料を押出し法により製造する技術が特開平11-163422号公報に開示されている（従来例1）。図10はこの公報に記載の熱電材料の製造方法を示す断面図である。この公報に記載の熱電材料の製造方法においては、図10に示すように、Bi及びSbからなる群から選択された少なくとも1種の元素と、Te及びSeからなる群から選択された少なくとも1種の元素とを含む組成からなる熱電材料（素材）101をダイス102により素材101の長手方向に押し出し加工する。この際、素材101を軟化させるため、ヒータ104により加熱する。これにより、（001）面（c面）方向が一方向に揃った素材101を押出加工するので、押出後の材料103は、そのc面方向が一方向に揃ったままで、結晶粒が微細化する。従って、押出前の素材101に比して押出後の材料103は、電気比抵抗 ρ は変化せず、熱伝導率 κ が低下する。このような押出し法は、絞り加工することにより、c面をすべり配向させるものである。

【0006】

また、粉体粉末冶金協会予稿集P197（平成12年 春季大会）には、熱電材料をL字に押し出すことで剪断加工により、強加工し、これにより、配向を付与する方法が記載されている（従来例2）。図11は、従来例2に記載の剪断付加押出法を示す模式的断面図である。

【0007】

従来例2においては、図11に示すように、p型材料である $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.2}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.8}$ の圧粉体を形成し、この圧粉体を押出ダイス110により加工する。押出ダイス110は中心軸が垂直方向の円柱部110aと、この円柱と直交する方向に進路が曲げられた水平部110bとからなる。そして、円柱部110aに挿入された上パンチ111により圧粉体を加圧することにより、押出ダイス110の経路の直角部において、圧粉体に剪断応力の負荷及び回転による結晶方向の一方配向性を誘起させている。

【0008】

更に、熱電材料を加圧軸と直交する方向へ一軸に押し潰す技術が特開平10-178218号公報に開示されている（従来例3）。図12は従来例3の熱電材料の製造方法における熱間すえこみ鍛造を示す図であって、図12（a）は、すえこみ鍛造前、図12（b）は、すえこみ鍛造後を示す模式的断面図である。

【0009】

従来例3においては、菱面体（六方晶構造）を有する熱電半導体の固溶体インゴットを形成し、このインゴットを粉碎して加圧焼結する。その後、図12（a）及び図12（b）に示すように、ベース121と、ベース121に直交して内部に直方体状の空洞を有する円柱状のスリーブ122と、このスリーブ122の空洞に挿通するように形成されたパンチ123とを有するすえこみ装置を使用し、スリーブ122の空洞に加圧焼結した粉末焼結体124を入れ、粉末焼結体124を熱間で塑性変形させ、展延することで粉末結晶粒の結晶粒が性能指数が優れた結晶方位に配向させる熱間すえこみ鍛造工程により熱電半導体材料125を形成する。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来例1の技術においては、加工度の違いが円周方向で大きくなり、物性の分布が生じる。図13（a）乃至（c）は、従来例1の問題点を示す図であって、図13（a）はダイス内の熱電材料を示す模式図、図13（b）及び（c）は図13（a）に示す押出部の位置の熱電材料を示す夫々断面図及び模式図である。図13（a）及び（b）に示すように、押出部におけるダイスに接する材料表面近傍130の加工度が中心部の加工度よりも高くなってしまうという問題点がある。また、強加工を施すほど、絞り径を細くするので、収率が低下してしまう。更に、図13（c）に示すように、押出加工された熱電材料が回転してその（001）面（c面）が円周方向に並び、一方向に並ばずに存在するため、熱電材料として必要である低い抵抗値が得られないという問題点がある。

【0011】

また、従来例3の技術においては、出発材料がインゴットであるため、結晶粒径が大きく、不均一であり、更に通常p型よりも電気抵抗が高いn型熱電素子の

場合には低抵抗化に限界があるという問題点がある。

【0012】

更に、従来例1乃至3の技術においては、 $(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se})_3$ からなる熱電材料において、n型では性能指数が $3.0 \times 10^{-3}/\text{K}$ を超す材料の製造が極めて困難で、特に、光通信部品への使用を見据えた電気抵抗 ρ が $1.2 \times 10^{-5} \Omega \text{m}$ 以下で且つ性能指数が $3.0 \times 10^{-3}/\text{K}$ を上回る材料は、ほとんど得られていない。

【0013】

P型熱電材料とn型熱電材料とを比較した場合、材料の特性上、n型の方が性能が悪くなることは従来公知である。即ち、p型とn型とでゼーベック係数を同一になるように形成するとn型の熱電材料はp型よりも電気抵抗が高くなる。また、電気抵抗を同一とすると、n型の方がゼーベック係数が低くなってしまう。しかし、熱電モジュールとして使用するためには、ゼーベック係数、電気抵抗及び熱伝導率からなる熱電物性を統一する必要がある。このため、従来例1乃至3においては、優れた熱電物性を有するn型の熱電材料の製造は困難であるという問題点がある。

【0014】

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたものであって、 Bi_2Te_3 系熱電材料の(001)面配向性を助長して電気抵抗を低減させると共に、均質性に優れ、n型であっても高いゼーベック係数が得られる熱電材料及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】

本発明に係る熱電材料は、Bi及びSbからなる群から選択された少なくとも1種の元素と、Te及びSeからなる群から選択された少なくとも1種の元素とからなる組成の溶融金属を急冷凝固させて一方向凝固した薄片を積層し、積層された薄片に対し、加圧軸と押出軸とが一軸上にないダイスを使用してせん断加工する押出処理を複数回行うことにより菱面体構造を形成したことを特徴とする。

【0016】

前記溶融金属には、I、Cl、Hg、Br、Ag及びCuからなる群から選択された1種又は2種以上の元素が添加されていてもよい。

【0017】

また、平均粒径が $30\mu\text{m}$ 以下であり、且つ押出方向に直交する面における全結晶粒のうち、前記押出軸と〔001〕軸（c軸）とのなす角が 45° 以下である結晶粒が占める面積の割合が全結晶粒面積の10%以下であることが好ましい。

【0018】

本発明に係る熱電材料の製造方法は、Bi及びSbからなる群から選択された少なくとも1種の元素と、Te及びSeからなる群から選択された少なくとも1種の元素とからなる菱面体構造を有する熱電材料の製造方法において、前記組成の溶融金属を急冷凝固させて一方向凝固した薄片を作製する工程と、この薄片を積層する工程と、積層された薄片に対し、加圧軸と押出軸とが一軸上にないダイスを使用してせん断加工する押出処理を複数回行うことにより菱面体構造を形成する工程と、を有することを特徴とする。

【0019】

本発明においては、液体急冷法により得られる均質且つ微細な薄片を使用し、加圧軸と押出軸とが一軸上にないダイスにより押出処理することにより、特に添加元素を添加することなく、キャリア濃度を制御して高いゼーベック係数 α が得られると共に、（001）面（c面）の配向が揃って電気抵抗が低い高性能の熱電材料を得ることができる。

【0020】

前記押出処理は、前記加圧軸と押出軸とがなす角度は 60° 乃至 150° であることが好ましく、この角度が 90° 乃至 120° であると更に好ましい。

【0021】

また、前記押出処理は、前記ダイスの出口の断面積に対する前記ダイスの入口の断面積の比である押出比（（ダイス入口の断面積）／（ダイス出口の断面積））が4.5以上であることが好ましい。更に、前記押出処理は、加工温度が300乃至500℃であることが好ましく、この加工温度が320乃至450℃で

あると更に好ましい。

【0022】

更にまた、前記押出処理は、押出速度が0.01乃至1mm/分であることが好ましい。

【0023】

また、前記菱面体構造を形成する工程は、前記押出処理を2回以上行い、最終押出工程の押出比（（ダイス入口の断面積）／（ダイス出口の断面積））が4.5以上であることが好ましい。

【0024】

更に、前記菱面体構造を形成する工程は、前記押出処理後に、加圧軸及び押出軸を有する平面上で前記押出軸に直交する方向にホットプレス処理する工程を有することが好ましい。

【0025】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施例に係る熱電材料及びその製造方法について、添付の図面を参照して具体的に説明する。図1（a）及び（b）は本実施例に係る熱電材料を模式的に示す夫々斜視図及び上面図である。

【0026】

本発明の熱電材料は、Bi及びSbからなる群から選択された少なくとも1種の元素と、Te及びSeからなる群から選択された少なくとも1種の元素とからなる組成の溶融金属を液体急冷法（L. Q. 法：liquid quenching method）により、急冷凝固させて一方向凝固した薄片を積層し、積層された薄片に対し、加圧軸と押出軸とが一軸上にないダイスを使用してせん断加工する押出処理（以下、単に押出ともいう。）を複数回行うことにより菱面体構造が形成されたものである。図1（a）及び（b）に示すように、本発明の熱電材料1は、（001）面（c面）が一方向に揃ったものである。この熱電材料1の使用方向を矢印Aに示す方向とすれば、〔001〕軸（c軸）の方向が材料使用方向に直交し、熱電材料1の熱伝導率 κ は極めて小さいものとなる。また、熱電材料1は、液体急冷法により製造された薄片が使用されているため、極めて微細で且つ均質であり、

高いゼーベック係数 α を有する。

【0027】

また、本発明の溶融金属には、I、Cl、Hg、Br、Ag又はCu等のハロゲン元素が1種又は2種以上添加されていてもよい。ハロゲン元素は、Bi、Te及びSeに対して例えば0.1質量% SbIを加えたり、Bi、Sb、Te及びSeに対して例えば0.09質量% HgBr₂で添加する。I、Cl、Hg、Br、Ag及びCuの添加によりキャリア濃度を制御することができ、ゼーベック係数を向上させることができる。

【0028】

更に、本実施例の熱電材料は、平均粒径が30 μ m以下であり、且つ押出方向に直交する面における全結晶粒のうち、Electron Back Scattering Pattern（以下、EBSPという。）により測定された前記押出軸と〔001〕軸とのなす角（以下、c軸の傾角という）が45°以下である結晶粒が占める面積の割合が全結晶粒面積の10%以下である。図2は、加圧軸と押出軸とがなす角（ダイス傾角）が90°のダイスを示す模式図である。

【0029】

図2に示すように、ダイス傾角 θ_1 が90°のダイス2は、材料が加圧される加圧部2aと、加圧部2aとは直行する方向に設けられた押出部2bとからなる。即ち、加圧軸Bと押出軸Cとは直行している。本実施例においては、加圧部2aの断面積に比して押出部2bの断面積が小さくなっている。加圧部2aの材料に対して、加圧部2aの上面から挿入されるパンチ（図示せず）により加圧すると、材料が加圧軸B方向に加圧されて押出部2bへ押し出される。これにより、材料に剪断応力を負荷し、加圧軸Bから押出軸Cへの回転によって材料の結晶方向を揃えることができる。押出部2bに押し出された材料は、ダイス2の側面から押し出される。

【0030】

このような押出処理をされた熱電材料は、その平均結晶粒径が30 μ m以下となっている。また、押出方向（押出軸Cの方向）に垂直な面における全結晶粒に対して〔001〕軸3と、押出軸Cとのなす角（c軸の傾角） θ_2 が45°以下

である結晶粒の面積占有率が10%以下となる。

【0031】

c軸の傾角が45°以下の面積占有率が高くなると、抵抗率が高くなる。この面積占有率が10%を超えると、熱電材料の比抵抗値が $1.2 \times 10^{-5} \Omega \text{m}$ より高くなってしまう。従って、c軸の傾角が45°以下の結晶粒を押出方向に直交する面における全結晶粒の10%以下とすることが好ましい。

【0032】

c軸の傾角の割合はEBSPにより測定することができる。EBSPでは、走査型電子顕微鏡（SEM）で観察される結晶構造に対して出現する回折面の交点間の距離（角度）を読みとることで試料の面方位を決定することができる。本発明では、押出により結晶方位が揃った熱電材料が得られるが、EBSPにより個々の結晶方位を検出することにより、更に比抵抗 ρ を低くする熱電特性のよい向きに配置し、通電させることが可能となる。EBSPによりc軸の傾角を測定する場合は、熱電材料の測定面を研磨し、平坦にする。

【0033】

なお、押出方向に垂直な面をX線回折法（ $2\theta/\theta$ 法（ディフракトメータ方式））により測定した回折線プロファイルは、（015）面の回折強度に比較して（110）面の回折強度が大きいことが好ましい。これは、（015）面より（110）面の回折強度が大きいと良好な電気特性が得られるためである。また、押出方向と平行な面であって、加圧方向及び前記押出方向で規定される平面に垂直な面をX線回折法により測定した回折線プロファイルは、（015）面の回折強度が（0015）面の回折強度の3倍以上であり、且つ（006）面のロッギングカーブ測定での半値幅が10°以下であることが好ましい。このような条件を満たすことにより、良好な電気特性が得られる。

【0034】

このように構成された本実施例においては、従来材にない優れた熱電物性を得ることができる。上述した如く、優れた熱電物性を有するn型の熱電材料の製造は困難であったため、p型と同等な熱電性能を有するn型の熱電材料を得るためには、抵抗を下げるためにp型熱電材料以上の配向性が求められる。また、ゼー

ベック係数を向上させるためにキャリア濃度を制御することが必要であり、更に、熱伝導率を低下させるために熱電材料の結晶粒を微細化することが必要である。しかし、本発明においては、出発材料を液体急冷法で製造することにより、ハロゲン元素を添加することなく微細且つキャリア濃度を制御することができる。そして、加圧軸と押出軸とが一軸上にないダイスによる押出処理により微細で且つ強配向とすることができるので、n型熱電材料であってもp型熱電材料と同等の性能を得ることができる。

【 0 0 3 5 】

次に、本発明の実施例に係る熱電材料の製造方法について説明する。まず、Bi及びSbからなる群から選択された少なくとも1種の元素と、Te及びSeからなる群から選択された少なくとも1種の元素とからなる(Bi, Sb)₂(Te, Se)₃組成のインゴットを作製し、液体急冷法により急冷凝固させて(001)面(c面)が一方向凝固した薄片(以下、急冷箔という)を作製する。次いで、水素還元及び仮焼結する。その後、加圧軸と押出軸とが一軸上にないダイスを使用してせん断加工する押出処理を1回又は複数回行うことにより、菱面体構造を形成する。その後、熱処理することにより熱電材料を得る。

【 0 0 3 6 】

本実施例によれば、液体急冷法により作製したBi₂Te₃薄を使用し、加圧軸と押出軸とが一軸上にないダイスによる押出により、一方向に(001)面を揃えることができる。従って、電気抵抗を低減し、ゼーベック係数 α /比抵抗 ρ で表される出力因子(パワーファクタ(P. F.))を高くすることができる。更に、出発材の急冷箔は、均質且つ微細な組織を有するため熱電材料の熱伝導率が低く、高い強度が得られる。

【 0 0 3 7 】

図3(a)は本実施例の押出法を示す模式図、図3(b)は従来の押出法を示す模式図である。本発明においては、加圧軸と押出軸とが一軸上にないダイスにより押出処理するため、図3(a)に示すように、(001)面が同一方向に揃った配向組織を得ることができる。これに対して、図3(b)に示すように、従来の押出材においては、円周方向で加工度が大きくなり、表面付近の加工度が中

心部の加工度よりも高くなって物性の分布が生じる。

【 0 0 3 8 】

また、本発明においては、出発材料に均質、微粒である急冷箔を使用するため、沃化銀等の特別な添加元素を添加しなくても、(0 0 1)面の配向を揃えることができ、高いゼーベック係数 α が得られる。

【 0 0 3 9 】

更に、出発材料の組成としては、Te/Seが、2.5/0.5乃至2.7/0.3とすると、温度特性がよい。図4は、横軸に温度をとって、縦軸に出力因子の変化率をとって、(Bi, Sb)₂(Te, Se)₃組成の温度特性を示すグラフ図である。なお、出力因子の変化率は室温(25℃)の出力因子を1としたときの変化率を示す。図4に示すように、LDモジュール等として実際に使用される温度範囲20乃至100℃において、Te/Seが2.5/0.5乃至2.7/0.3であるものの出力因子が高い。

【 0 0 4 0 】

次に、本発明の実施例に係る熱電材料の製造方法について、更に詳細に説明する。上述の押出処理において、本発明で使用するダイスは加圧軸と押出軸とが一軸上にない。これにより、剪断加工を加えて押出処理することができる。このダイスの加圧軸と押出軸とがなす角(以下、ダイス傾角という)は60乃至150°であることが好ましい。また、ダイス傾角が90乃至120°であると、更に好ましい。本発明方法においては、図2に示すダイス傾角90°のもの以外に、ダイス傾角が60乃至150°のものを使用することができる。所謂押出加工に使用されるダイスにおけるテーパ部分(ダイス角)は有しておらず、材料は加圧軸と押出軸とが交わる屈曲部において絞られる。また、押出処理する際の加工温度は300乃至500℃であることが好ましい。

【 0 0 4 1 】

下記表1に、押出処理における押出条件(ダイス傾角及び加工温度)と結晶粒径及び性能指数Zとの関係を示す。なお、これらは全てBi_{1.9}Sb_{0.1}Te_{2.6}Se_{0.4}の組成を有する材料を使用し、押出比6.54、押出速度0.1mm/分で押出処理したものである。

【 0 0 4 2 】

【表 1】

	加工温度 (°C)				
	3 0 0	3 5 0	4 0 0	4 5 0	5 0 0
ダイス傾角 6 0°	押詰まり	10 μ m未満	20 μ m未満	20 μ m未満	30 μ m未満
性能指数 (10 ⁻³ /K)	—	2. 6	3	3	2. 8
ダイス傾角 9 0°	押詰まり	10 μ m未満	20 μ m未満	30 μ m未満	30 μ m以上
性能指数 (10 ⁻³ /K)	—	3. 2	3. 3	3. 1	2. 8
ダイス傾角 1 2 0°	10 μ m未満	10 μ m未満	20 μ m未満	30 μ m未満	30 μ m以上
性能指数 (10 ⁻³ /K)	2. 6	3. 1	3. 2	3	2. 7
ダイス傾角 1 5 0°	10 μ m未満	10 μ m未満	20 μ m未満	30 μ m以上	30 μ m以上
性能指数 (10 ⁻³ /K)	2. 6	2. 8	2. 9	2. 9	2. 7

【 0 0 4 3 】

押出処理の加工温度が低く、ダイス傾角が小さいほど加工に要する加重が増加し、押詰まりが起こりやすくなる。また、加工温度が高いほど、再結晶組成の成長が顕著になり、配向が崩れる。更に、加工温度が600℃を超えると熱電材料の融点を超える場合がある。これにより、熱電材料の性能指数が低下する。従って、ダイス傾角は60乃至150°、加工温度は300乃至600℃とすることが好ましい。また、ダイス傾角を90乃至120°、加工温度を320乃至450℃とすることが更に好ましい。これにより、 3.0×10^{-3} /K以上の高い性

能指数 Z を得ることができる。

【0044】

また、押出処理において、ダイスの出口面積に対するダイスの入口面積の比である押出比（（ダイス入口の断面積）／（ダイス出口の断面積））が4.5以上であることが好ましい。また、押出処理を2回以上行う場合は、最終押出工程の押出比が4.5以上であることが好ましい。図5（a）及び（b）はダイス傾角 135° を有する夫々押出比1及び押出比4のダイスを示す模式図である。図5（a）及び（b）に示すダイスは、上方から加圧し、側方に押し出すタイプのダイスである。従って、ダイス上面にダイス入口が設けられ、ダイス側面にダイス出口が設けられている。押出比が高いもの、即ち、図5（a）に示す押出比1のダイスより、図5（b）に示す押出比4のダイスを使用して剪断付与押出により絞り加工すると、熱電材料の相対密度が高くなる。

【0045】

図6は、 $\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}_{2.6}\text{Se}_{0.4}$ の組成を有する材料について、横軸に押出比（（ダイス入口の断面積）／（ダイス出口の断面積））をとって、縦軸に相対密度をとって、押出比と相対密度との関係を示すグラフ図である。なお、ASTM（JCPDS）カードに記載の Bi_2Te_3 の密度 7.858 g/cm^3 を100%として相対密度を求めた。

【0046】

熱電材料は、相対密度が低いと電気抵抗が高くなるため、相対密度が98%以上が好ましい。図6に示すように、押出比が4.5以上であれば、相対密度98%以上を得ることができる。従って、押出比は4.5以上とすることが好ましい。また、2回以上行う場合は、最終押出工程のみ押出比が4.5以上であって、それ以前の押出工程においては、押出比が4.5未満であっても、相対密度98%以上を得ることができる。

【0047】

更に、2回以上押出処理する場合は、2回目にダイスに挿入する熱電材料の向きを以下に説明する2つの方向のいずれかにすることが好ましい。図7（a）及び図7（b）は本実施例のダイスに挿入する熱電材料を示す模式図である。図7

(a) に示すように、ダイス 24 の上面に設けられた正方形の入口から、断面が正方形の材料 20 を挿入して側方の出口から材料 20 を押し出す。図 7 においては、ダイス出口から最も離隔する位置でダイスと接する材料 20 の加圧軸に平行な面を 13 とし、他の加圧軸に平行な面を夫々時計回りに 14、11、12 とする。1 つめの材料の挿入方向としては、1 回目に押出処理する際、材料 20 の押出方向に平行な面 11 乃至 14 がダイス 24 に接する面が 2 回目に押出処理をするときも 1 回目と同一の面、即ち、ダイス出口から最も離隔する位置でダイスと接する面が材料 20 の面 13 となるようにする。これにより、材料 20 の結晶粒を配向方向に引き延ばすことができる。2 つめの材料の挿入方向としては、1 回目の押出処理において、材料 20 の挿入方向を図 7 (a) に示す方向とし、2 回目の押出処理において、図 7 (b) に示すように、1 回目で材料 20 が押出処理された材料 20 の面 13 の対向面 11 が 2 回目の押出処理においてダイス出口から最も離隔する位置でダイスと接するように挿入する。即ち、2 回目の材料 20 は、1 回目の材料 20 の向きを 180° 回転した状態でダイスに挿入する。これにより、材料 20 の結晶粒径を変化させずに配向を付与することができる。

【0048】

また、押出処理は 2 回以上した方が押出処理 1 回より性能指数が高いものとなる。更に、押出処理 1 回目と押出処理 2 回目とでダイスを変える場合は、1 回目で使用するダイスの出口の断面積と 2 回目で使用するダイスの入口の断面積とを同一とし、2 回目の押出処理にて絞ることが好ましい。

【0049】

更に、押出処理における押出速度は 0.01 乃至 1 mm/分であることが好ましい。また、この押出速度は 0.05 乃至 0.2 mm/分であると更に好ましい。

【0050】

下記表 2 は押出速度と性能指数の関係を示す。なお、表 2 は、全て、押出温度を 450°C とし、ダイス傾角が 90° であるダイスを使用して押出処理した熱電材料の測定値を示す。

【0051】

【表 2】

押出速度 (mm/分)	性能指数 ($\times 10^{-3}/K$)
0.005	2.8
0.01	3
0.1	3.2
0.5	2.9
2	押し詰まり

【0052】

表 2 に示すように、押出速度が 0.01 乃至 1 mm/分であると、高い性能指数が得られ、更に押出速度は 0.05 乃至 0.2 mm/分とすることにより、 $3.0 \times 10^{-3}/K$ 以上の性能指数を得ることができる。

【0053】

更にまた、押出処理後に、加圧軸及び押出軸を有する平面上で前記押出軸と直交する方向にホットプレス処理する工程を有することが好ましい。図 6 は、横軸にゼーベック係数 α をとって、縦軸に電気抵抗率をとって、本発明方法により製造された n 型熱電材料の電気物性を示すグラフ図である。

【0054】

図 8 においては、○はホットプレス (H. P.) 材、△は押出材、×は押出後ホットプレスを行った材料の電気物性を示す。○で示すホットプレス材は、比較のため、本発明と同一の液体急冷法により作製した急冷箔片を使用して、ホットプレス装置により固化成形したものである。△で示す押出材は、本発明方法により作製したものであって、急冷箔片をダイス傾角 90° 、加工温度 450°C 、押出速度 0.1 mm/分の条件で押出処理したものである。また、×で示す材料は、△で示す押出材に更にホットプレス処理を行ったものである。なお、図 8 は、 $\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}_{2.6}\text{Se}_{0.4}$ の材料を使用して測定した結果である。

【0055】

また、図 8 においては、(ゼーベック係数 α) / (比抵抗 ρ) で表される出力

因子 (P. F.) について、 $P. F. = 3.0, 3.3, 3.5 (\times 10^{-3} W / (K^2 m))$ で示される直線を合わせて示した。出力因子は性能指数 $Z = \kappa \alpha / \rho$ を熱伝導率 κ で除した数値に相当し、熱電特性を表す。出力因子は数値が大きいほど望ましく、同一直線上では同一の電気特性を示し、同一直線においてプロットが低い位置にあるものほど熱電材料の性能が高いことを示す。

【0056】

図8に示すように、ホットプレス材は配向度が悪いため、ゼーベック係数は高くなるが、電気抵抗が高くなってしまふ。このため、P. F. (出力因子) が3.0以下と小さくなっている。これに対して、 Δ 及び \times で示す本発明方法により製造した押出材の電気抵抗率は低くなっている。更に、押出処理後にホットプレス処理を行った材料は更に電気抵抗率が低くなっている。

【0057】

【実施例】

以下、本発明の熱電材料を実際に製造し、その効果について説明する。作製したn型熱電材料の製造方法の一例を以下に説明する。

【0058】

Bi、Sb、Te及びSeを元素比にて、 $Bi_{1.9}Sb_{0.1}Te_{2.6}Se_{0.4}$ となるように秤量し、混合した。得られた混合粉末を、石英ガラス管にて真空雰囲気において秤量し、680℃の温度で1時間溶解・混合し、凝固させた。この合金を単ロール型液体急冷装置を使用して、800℃から急冷凝固し、試料薄片を作製した。次に、この試料薄片を石英ガラス管に H_2 雰囲気にて封入し、脱酸素処理をした。そして、得られた脱酸素薄片を積層後、 $9.8 kN / cm^2$ にて冷間圧延し、押出処理用ペレットを作製した。

【0059】

その後、押出処理用ペレットを加工温度を450℃、押出速度が0.1mm/分、Ar雰囲気にてダイス押出比4.5、ダイス角90°にて押出処理を行った(試料No. 3)。

【0060】

また、試料No. 3と同様に形成した押出処理用ペレットを加工温度を450

℃、押出速度が0.1 mm/分、Ar 雰囲気にてダイス押出比4.5、ダイス角90°にて押出処理を行った。その後、この押出処理後の試料を押出軸と加圧軸とからなる面内で押出軸に対して直交する方向に9.8 kN/cm²、450°、90分のホットプレス処理を行った（試料No. 9）。

【0061】

また、試料No. 3と同様に形成した押出処理用ペレットを温度を450℃、押出速度が0.1 mm/分、Ar 雰囲気にてダイス押出比1、ダイス角120°にて押出処理を4回行った。次いで、加工温度を380℃、押出速度が0.1 mm/分、Ar 雰囲気にてダイス押出比4.5、ダイス角90°にて剪断加工付与押出をした（試料No. 11）。

【0062】

これらの試料と同様にして、組成及び押出処理条件を種々変更した熱電材料を作製した。また、比較例として、押出用ペレットに剪断付与押出処理ではなく、ホットプレス処理を施したものを作製した（試料No. 11、12）。得られた熱電材料の組成及び製造条件を下記表3に示す。なお、押出処理を複数回行ったものについては、押出比は、最終押出工程における押出比を示す。その後、得られた各熱電材料のゼーベック係数 α 、比抵抗 ρ 及び熱電係数 κ を測定し、出力因子及び性能指数 Z を算出した。また、EBSPにより、押出軸に垂直な断面における結晶粒のうち、c軸の傾角が45°以下の結晶粒の面積占有率を測定した。また、X線回折法によって押出方向に垂直な面の回折線プロファイルにおける（015）面の回折強度に対する（110）面の回折強度の比（以下、 $I(100)/I(015)$ ）を求めた。これらの結果を下記表4に示す。

【0063】

【表 3】

	No.	組成	ダイス 角度 (°)	押出 回数	押出 比	加工 温度 (°C)	押出速度 (mm/分)	ホットプレス処理
実 施 例	1	$\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$	90	1	4.5	450	0.1	無し
	2	$\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}_{2.6}\text{Se}_{0.4}$	90	1	4.5	450	0.1	無し
	3	$\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$	90	1	4.5	450	0.1	無し
	4	$\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}_3$	90	1	4.5	450	0.1	無し
	5	$\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}_{2.6}\text{Se}_{0.4}$	120	1	4.5	450	0.1	無し
	6	$\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}_{2.6}\text{Se}_{0.4}$	160	1	4.5	450	0.1	無し
	7	$\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}_{2.6}\text{Se}_{0.4}$	90	1	4.5	450	0.1	有り
	8	$\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}_{2.6}\text{Se}_{0.4}$	120	5	4.5	450	0.1	無し
	9	$\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}_{2.6}\text{Se}_{0.4}$	90	1	1.96	380	0.1	無し
	10	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.6}\text{Se}_{0.4}$	90	1	1.96	380	0.1	無し
比 較 例	11	$\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}_{2.6}\text{Se}_{0.4}$	—	—	—	—	—	有り
	12	$\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}_{2.6}\text{Se}_{0.4}$	—	—	—	—	—	有り

【 0 0 6 4 】

【表 4】

	No.	SeeBeck 係数 ($\mu\text{V/K}$)	抵 抗 率 (Ωm)	出力因子 ($10^{-3}\text{W}/(\text{K}^2\text{m})$)	熱 伝導率 (W/mK)	性能 指数 ($10^{-3}/\text{K}$)	I(110) / I(015)	c軸傾角 $\leq 45^\circ$ 面 積 占有率 (%)
実 施 例	1	-212	1.40	3.21	1.07	3.00	1.2	7.2
	2	-192	1.05	3.51	1.15	3.05	1.4	7.5
	3	-188	1.01	3.50	1.11	3.15	1.4	8
	4	-192	1.04	3.54	1.25	2.84	1.5	4
	5	-194	1.08	3.48	1.16	3.00	1.3	9.3
	6	-192	1.15	3.21	1.2	2.67	1.1	12
	7	-189	0.90	3.97	1.17	3.39	1.3	6.2
	8	-190	0.96	3.76	1.2	3.13	1.5	6.7
	9	-203	1.35	3.05	1.2	2.54	1.3	9.3
	10	-194	1.12	3.36	1.2	2.80	1.4	7.3
比 較 例	11	-194	1.22	3.08	1.12	2.75	0.7	25
	12	-194	1.15	3.27	1.16	2.82	0.8	18

【 0 0 6 5 】

表 4 に示すように、本実施例方法により製造した試料 No. 1 乃至 10 は、良好な熱電物性を示す。特に、ダイス傾角 90° 及び 120° の試料 No. 1 乃至 5 は、極めて良好な熱電物性を示す。また、試料 No. 2 乃至 8、10 に示すように、材料の組成が Te/Se が $2.6/0.4$ 乃至 $3.0/0$ のものについては、いずれも比抵抗が $1.2 \times 10^{-5} \Omega\text{m}$ 以下の低い値を示した。また、押出処理後にホットプレスした試料 No. 7 は、押出処理のみの試料 No. 2 に比して、性能指数が更に高くなった。更に、押出処理を 5 回繰り返した試料 No. 8 は、押出処理 1 回の試料 No. 5 に比して、性能指数が更に高くなった。また、試料

N o. 6はダイス傾角が大きかったため、十分な配向が得られず、c軸の傾角が45°以下の結晶粒の面積占有率が10%を超え、性能指数がやや低下した。また、試料N o. 9は、押出比が1.96と小さかったため性能指数がやや低下した。

【0066】

図9は、縦軸に面積分布率をとって、横軸に熱電材料の押出軸に直交する断面における001軸の傾角をとって、実施例の試料N o. 2のc軸の傾角の分布を示すグラフ図である。図9においては、試料N o. 2の測定結果を●、試料N o. 2の製造条件のうち、加工温度のみ380℃と変更したものの測定結果を○で示す。図9に示すように、本発明方法によって製造された熱電材料は、c軸の傾角が45°以下の分布が極めて少ない。

【0067】

これに対して、剪断付与押出処理せずに、従来のホットプレス処理した試料N o. 11、12は性能指数が低い。試料N o. 10は比抵抗が $1.2 \times 10^{-5} \Omega \text{ m}$ を超えて高くなり、試料N o. 12は、比抵抗は低いものの、性能指数が低くなった。これらの試料は、001軸の傾角が45°を超える結晶粒の占有面積が高くなっている。

【0068】

【発明の効果】

以上詳述したように、本発明によれば、液体急冷法により作製した均質且つ微粒の急冷箔を使用し、加圧軸と押出軸とが一軸上にないダイスにより押出処理することにより、均質且つ一方向に(001)面(c面)を揃えた熱電材料を得ることができ、これにより、電気抵抗を低減させることができ、高性能の熱電材料を得ることができる。また、特別な添加元素を添加することなく、高性能化することができ添加元素の制御が不要であるため製造が容易である。

【図面の簡単な説明】

【図1】

(a)及び(b)は本発明の実施例に係る熱電材料を模式的に示す夫々斜視図及び上面図である。

【図 2】

加圧軸と押出軸とがなす角（ダイス傾角）が 90° のダイスを示す模式図である。

【図 3】

（a）は本発明の実施例の押出法を示す模式図、（b）は従来の押出法を示す模式図である。

【図 4】

横軸に温度をとって、縦軸に出力因子の変化率をとって、 $(Bi, Sb)_2 (Te, Se)_3$ 組成の温度特性を示すグラフ図である。

【図 5】

溶製材及び焼結材の比抵抗と 001 軸の傾角が 45° 以下の存在率との関係を示すグラフ図である。

【図 6】

横軸に押出比（（ダイス入口の断面積）／（ダイス出口の断面積））をとって、縦軸に相対密度をとって、押出比と相対密度との関係を示すグラフ図である。

【図 7】

（a）及び（b）は本発明の実施例のダイスに挿入する熱電材料を示す模式図である。

【図 8】

横軸にゼーバック係数 α をとって、縦軸に電気抵抗率をとって、本発明方法により製造された n 型熱電材料の電気物性を示すグラフ図である。

【図 9】

縦軸に面積分布率をとって、横軸に熱電材料の押出軸に直交する断面における 001 軸の傾角をとって、本発明方法により製造された熱電材料の 001 軸傾角分布を示すグラフ図である。

【図 10】

特開平 11-163422 号公報に記載の熱電材料の製造方法を示す断面図である。

【図 11】

従来例 2 に記載の剪断付加押出法を示す模式的断面図である。

【図 1 2】

特開平 1 0 - 1 7 8 2 1 8 号公報に記載の熱電材料の製造方法における熱間すえこみ鍛造を示す図であって、(a) はすえこみ鍛造前、(b) はすえこみ鍛造後を示す模式的断面図である。

【図 1 3】

(a) 乃至 (b) は、従来例 1 の問題点を示す図であって、(a) はダイス内の素材を示す模式図、(b) 及び (c) は (a) に示す押出部を示す夫々断面図及び模式図である。

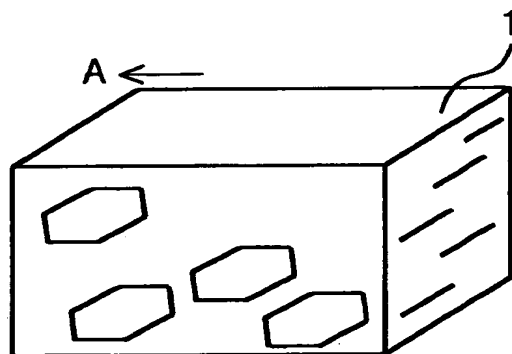
【符号の説明】

- 1 0 1 ; 素材 1 0 1
- 1 0 2 ; ダイス
- 1 0 3 ; 材料
- 1 0 4 ; ヒータ
- 1 1 0 ; 押出ダイス
- 1 1 0 a ; 円柱部
- 1 1 0 b ; 水平部
- 1 1 1 ; 上パンチ
- 1 2 1 ; ベース
- 1 2 2 ; スリーブ
- 1 2 3 ; パンチ
- 1 2 4 ; 粉末焼結体
- 1 2 5 ; 熱電半導体材料

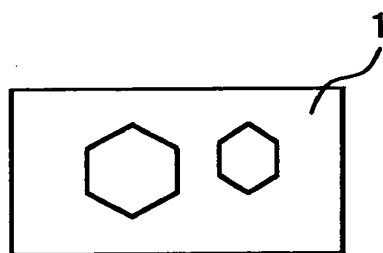
【書類名】

図面

【図 1】

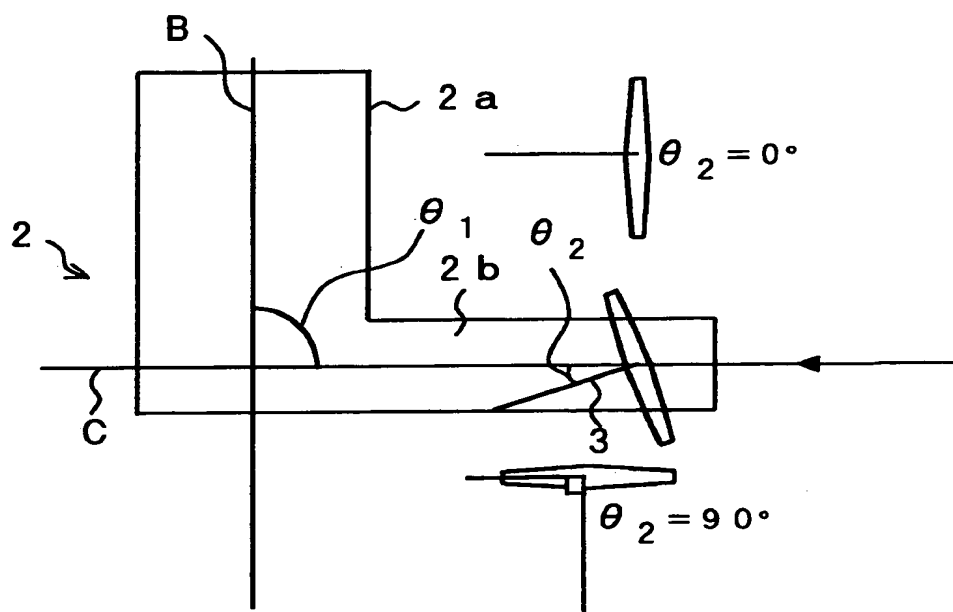


(a)

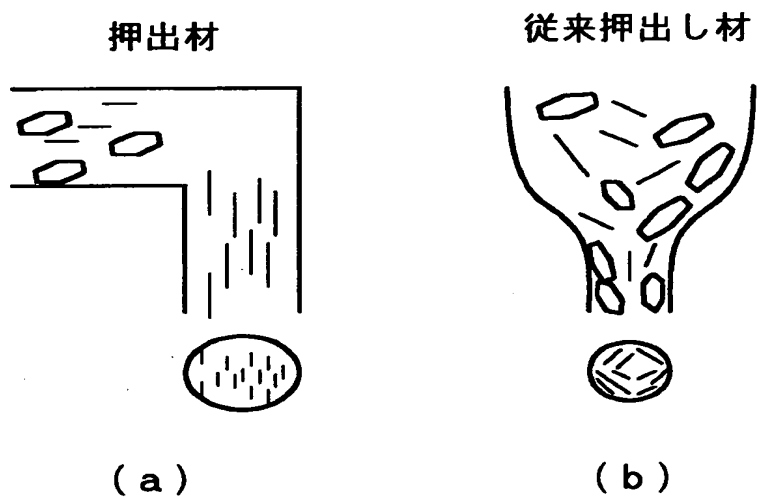


(b)

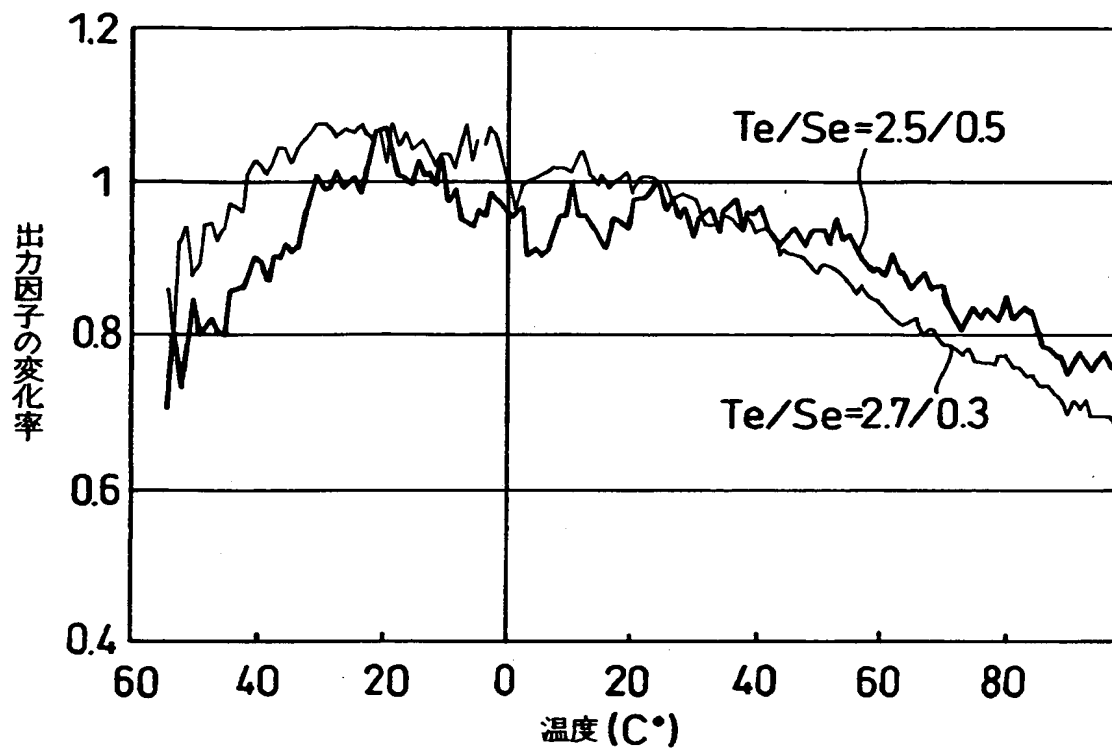
【図2】



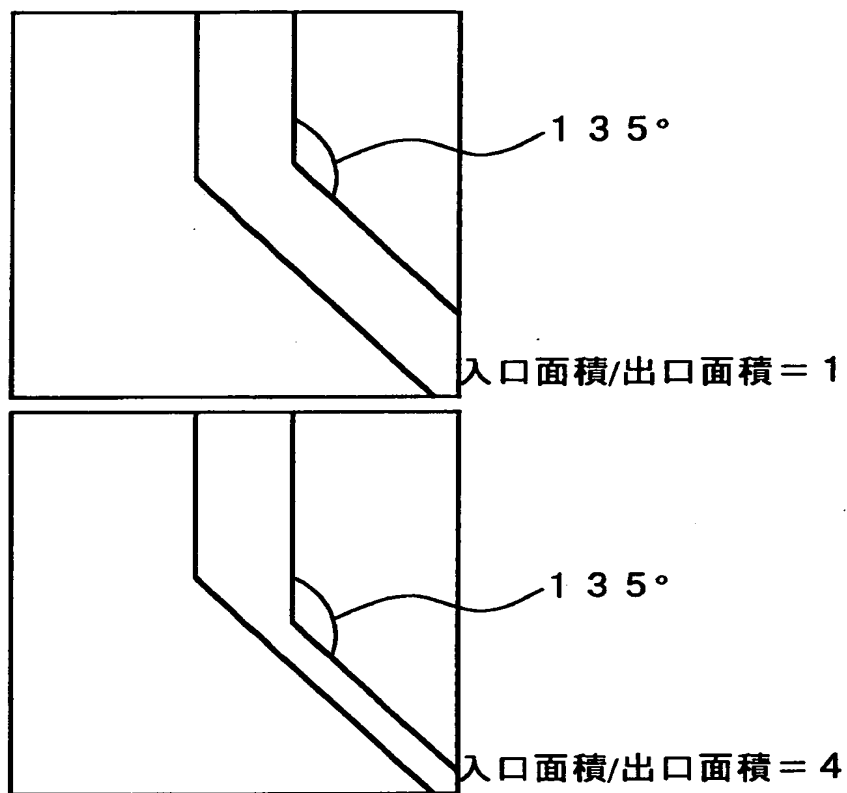
【図3】



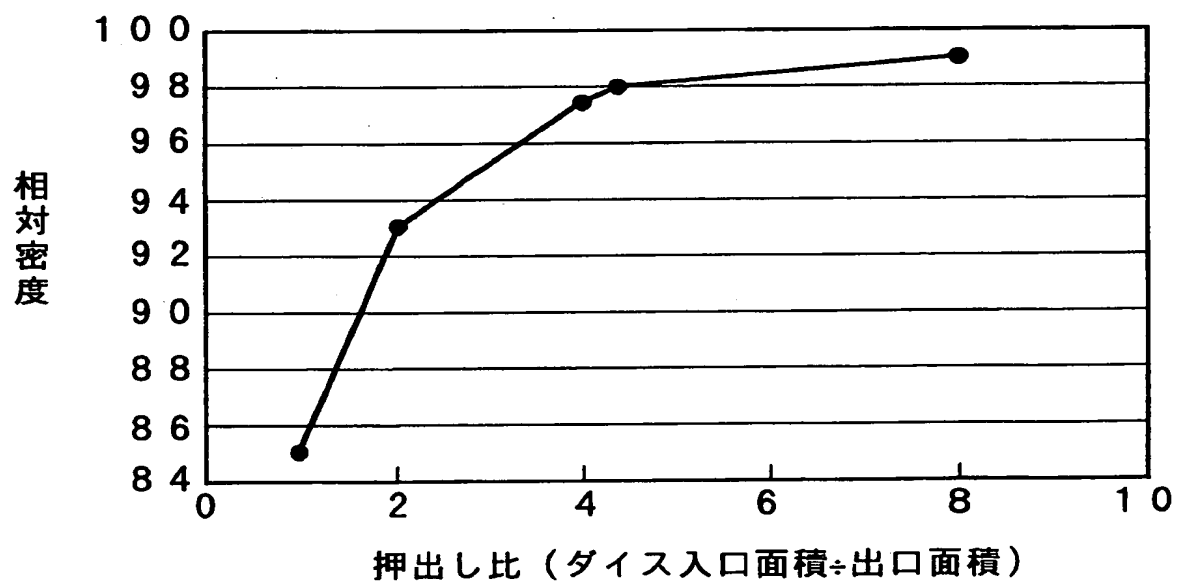
【図4】



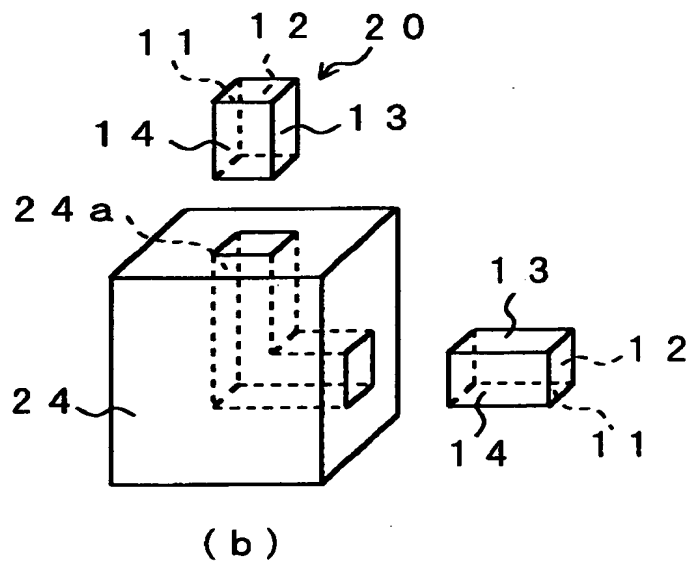
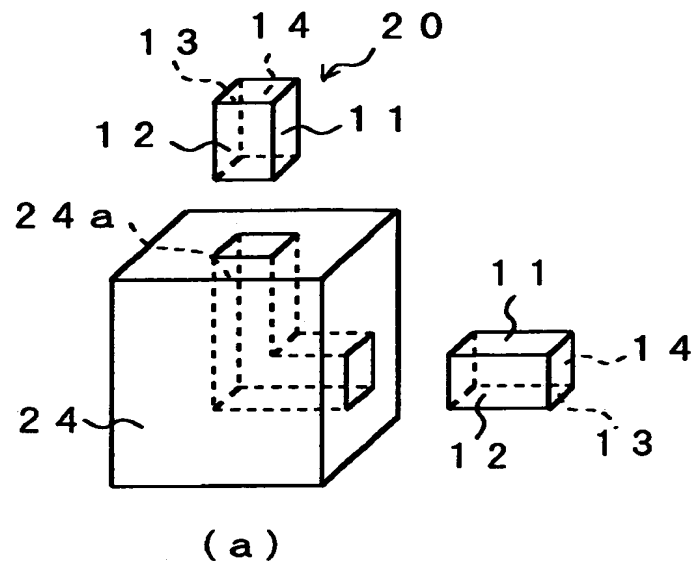
【図5】



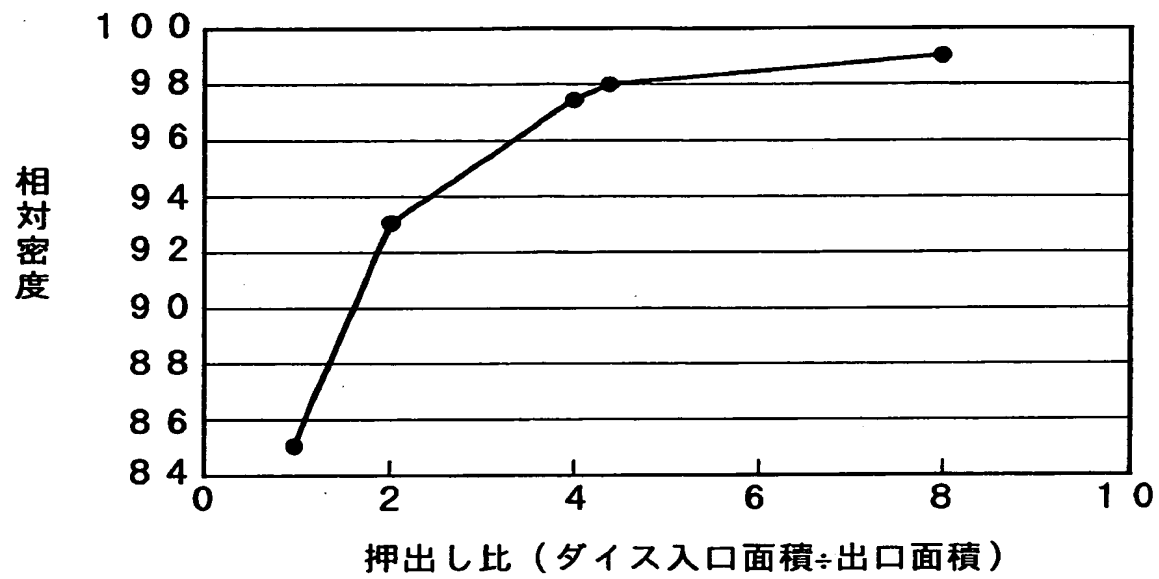
【図6】



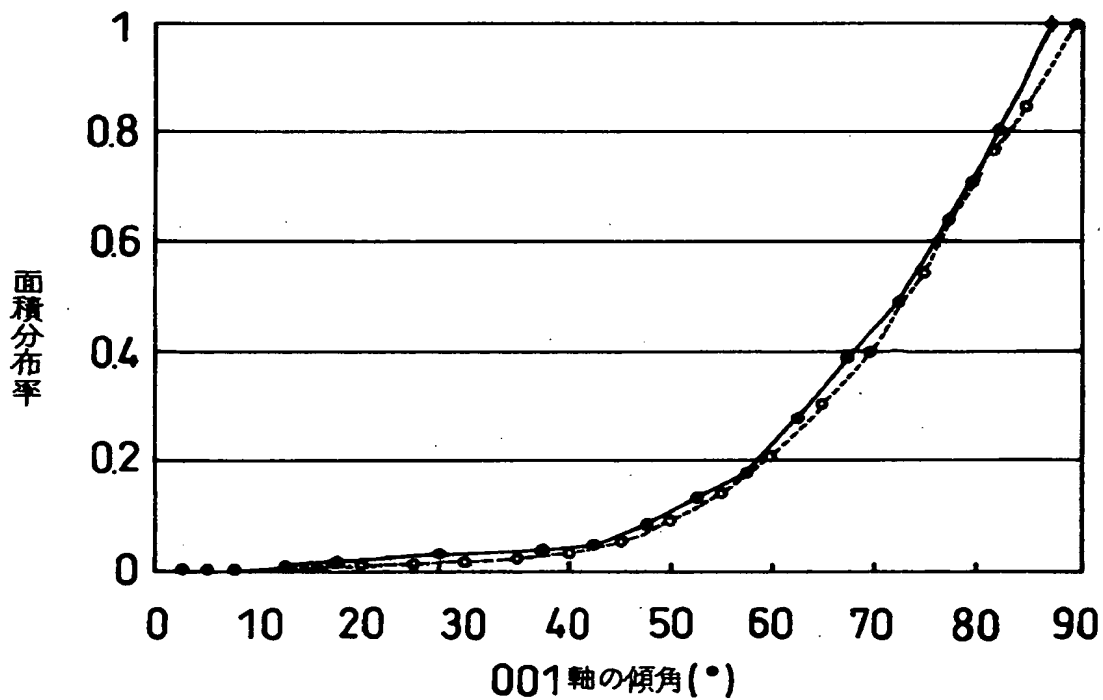
【図 7】



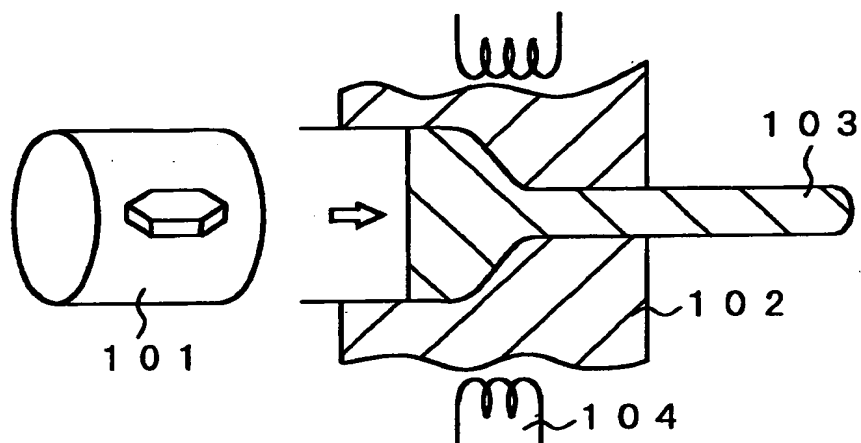
【図8】



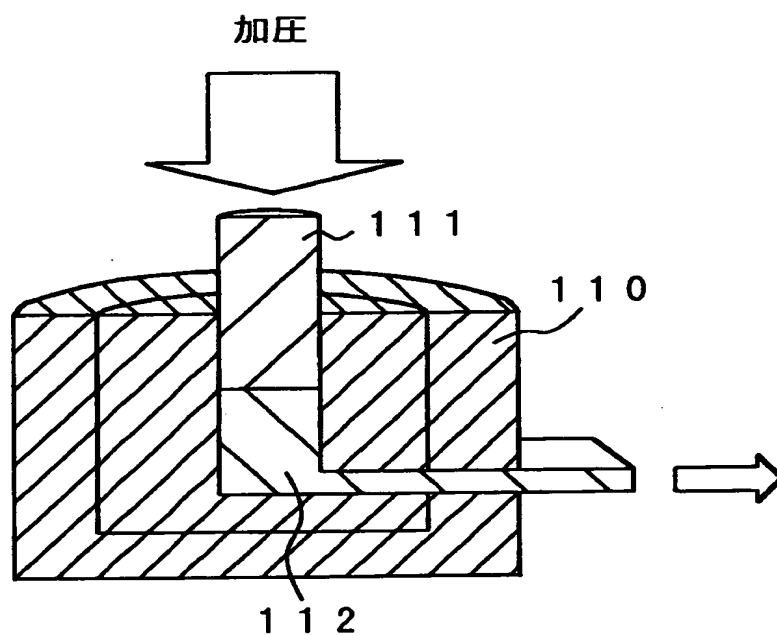
【図9】



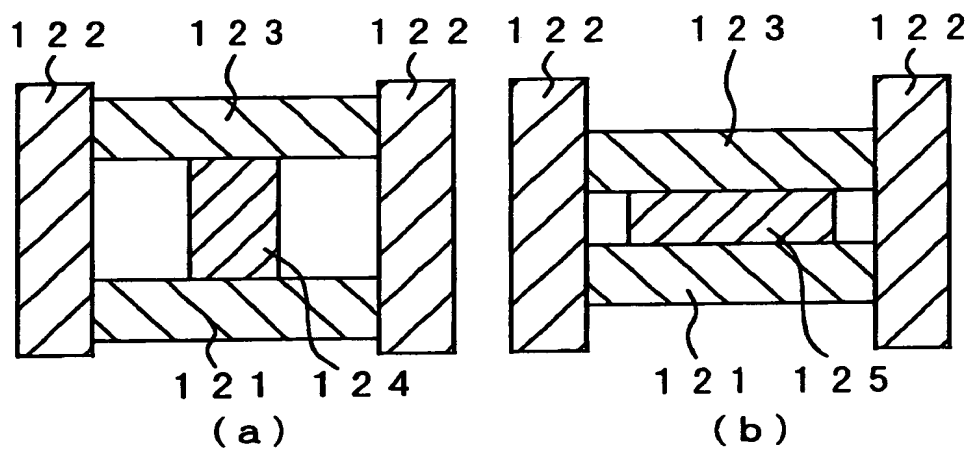
【図10】



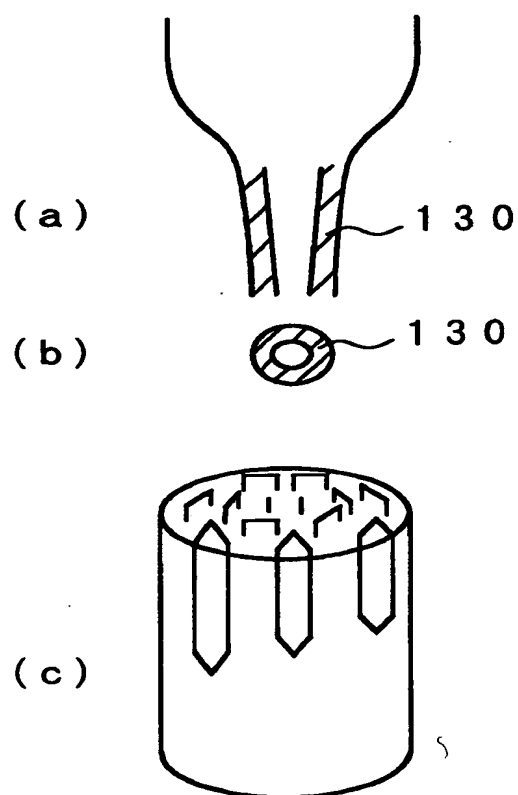
【図11】



【図12】



【図13】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 Bi_2Te_3 系熱電材料のC面配向性を助長して電気抵抗を低減させると共に、均質性が高く高いゼーベック係数が得られる熱電材料及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 熱電材料の製造方法は、先ず、Bi及びSbからなる群から選択された少なくとも1種の元素と、Te及びSeからなる群から選択された少なくとも1種の元素とからなる組成の熔融金属を液体急冷法により急冷凝固させて一方向凝固した薄片を作製する。次いで、この薄片を積層し、積層された薄片に対し、加圧軸と押出軸とが一軸上にないダイスを使用してせん断加工する押出処理を複数回行うことにより菱面体構造を形成する。

【選択図】 図2

特 2000-366070

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-366070
受付番号	50001548653
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成12年12月 1日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成12年11月30日

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004075]

1. 変更年月日	1990年 8月22日
[変更理由]	新規登録
住 所	静岡県浜松市中沢町10番1号
氏 名	ヤマハ株式会社